



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08197692 A**(43) Date of publication of application: **06 . 08 . 96**

(51) Int. Cl.

B32B 27/18
B32B 1/02
B32B 9/00
B32B 15/08
B32B 27/28
B32B 27/30
B32B 27/34
B32B 27/36
B65D 65/00
B65D 81/26

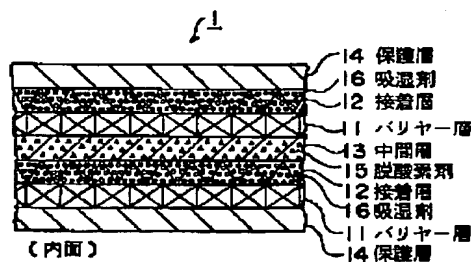
(21) Application number: **07031826**(22) Date of filing: **30 . 01 . 95**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(72) Inventor: **YAMASHITA RIKIYA**(54) **GAS BARRIER LAMINATING MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a packing material suppressed to a low level in oxygen transmissivity even under such a condition that heat and moisture act at the same time and not lowered in gas barrier capacity even when preserved for a long period of time under a high temp. and high humidity condition.

CONSTITUTION: A laminating material consists of a surface protective layer 14, an adhesive layer 12 containing a moisture absorbing agent 16, a barrier layer 11, an intermediate layer 13 containing an oxygen scavenger 15, the adhesive layer 12 containing the moisture absorbing agent 16, the barrier layer 11 and the protective layer 14 (inner surface). The surface protective layer is formed using a resin having heat resistance and low in steam permeability and the inner surface protective layer is formed using a resin further having heat sealability to prevent the transmission of steam to the barrier layers at the time of thermal sterilization. The oxygen scavenger added to the intermediate layer is protected by two barrier layers and the transmission of oxygen to the intermediate layer during keeping is prevented and gas barrier capacity can be kept over a long period of time.



(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/18	Z			
	G			
1/02				
9/00	A			
15/08	F			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

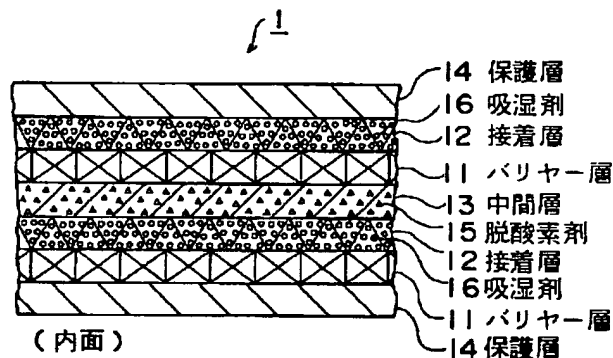
(21) 出願番号	特願平7-31826	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)1月30日	(72) 発明者	山下 力也 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー積層材

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、熱と水分が同時に作用する条件下でも、包装材の酸素透過量を低レベルに抑制し、また、包装材を高温、高湿度下に長期間保存してもガスバリアー性能が低下しない包材を提供することを目的とする。

【構成】 表面から保護層14／吸湿剤16含有接着剤12／バリアー層11／脱酸素剤15含有中間層13／吸湿剤16含有接着剤12／バリアー層11／保護層14（内面）からなる積層材で、表面の保護層は耐熱性があり且つ水蒸気透過性の少ない樹脂を用い、内面の保護層には更にヒートシール性のある樹脂を用いて、加熱殺菌時におけるバリアー層への水蒸気透過を防止し、中間層に添加した脱酸素剤は2層のバリアー層で保護し、保管中の中間層への酸素透過を防止し、ガスバリアー性能を長期間維持できるガスバリアー積層材とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 層以上のガスバリアー層と、接着層、中間層、及び保護層の各層が 1 層以上からなる積層材において、該接着層、中間層及び保護層の少なくとも 1 層に、脱酸素剤及び／又は吸湿剤を含有していることを特徴とするガスバリアー積層材。

【請求項 2】 以下に示す構成の積層材において、接着層、中間層及び保護層の少なくとも 1 層に、脱酸素剤及び／又は吸湿剤を含有していることを特徴とするガスバリアー積層材。

①ガスバリアー層／接着層／ガスバリアー層。

②ガスバリアー層／接着層／中間層／接着層／ガスバリアー層。

③ガスバリアー層／接着層／中間層／接着層／ガスバリアー層／保護層。

④保護層／ガスバリアー層／接着層／中間層／接着層／ガスバリアー層／保護層。

⑤保護層／ガスバリアー層／接着層／中間層／接着層／ガスバリアー層／接着層／保護層。

【請求項 3】 前記接着層、中間層及び保護層に含有する脱酸素剤及び吸湿剤が、接着層、中間層、又は保護層の樹脂 100 重量部に対して 1～200 重量部であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 2 に記載のガスバリアー積層材。

【請求項 4】 前記ガスバリアー層が 20℃及び 65% RH における酸素透過量が厚さ 20 μm において 20 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載のガスバリアー積層材。

【請求項 5】 前記ガスバリアー層の少なくとも 1 層が、エチレン含有量が 20～60 モル%、ケン化度が 96% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド樹脂、塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリロニトリル樹脂、又はポリエステル系樹脂及びこれらのブレンド物、又は、厚さ 6～50 μm のアルミニウム箔、又は厚さ 50～5000 Å の金属酸化物又は金属の薄膜を形成したプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 に記載のガスバリアー積層材。

【請求項 6】 前記接着層がポリウレタン系樹脂、又はカルボニル基を側鎖又は主鎖にもつ接着性熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載のガスバリアー積層材。

【請求項 7】 前記中間層及び保護層がポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びこれらのブレンド物からなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 に記載のガスバリアー積層材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱殺菌される食品容器のガスバリアー性包材に関するもので、プラスチック

材料は熱と水分でガスバリアー性が低下するが、そのような加熱殺菌条件下でも、酸素透過量が著しく低いレベルに抑制できる積層材を提供しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、加熱殺菌して長期保存する食品の容器としては、金属缶、ガラス瓶、各種プラスチック容器が使用されているが、プラスチック容器の場合、プラスチック材料からの酸素透過量は、無視し得ないレベルであり、内容食品の保存性の点で問題となっている。

【0003】 特に、レトルト食品等のように、熱水や蒸気等により加熱殺菌する場合は、プラスチック材料に 120℃以上の高温と水分が作用するので、プラスチック容器のガスバリアー性を保持させることは大きな問題であった。そのため、食品を長期保存させるためのガスバリアー性包装材料は、①バリアー性包材の両側に、接着剤又は接着性樹脂を用いて耐湿性保護層を設ける方法、②ガスバリアー性樹脂の両側に乾燥剤を練り込んだ接着性樹脂層を設け、更にその上に耐湿性保護層を設ける方法、③脱酸素剤と吸湿剤を練り混んだガスバリアー性樹脂の両側に接着性樹脂を介して耐湿性保護層を設ける方法等によって、そのガスバリアー性を保持している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の①の場合は熱水殺菌処理中に、耐湿性保護層の水蒸気透過度の増大に伴い、バリアー性樹脂の酸素透過係数が増大し、殺菌後に包装材より酸素が透過して内容食品を酸化劣化させてしまう欠点がある。②の場合は、乾燥剤による吸湿作用によりバリアー樹脂の吸湿によるガスバリアー性の低下は防止できるが、高温時のガスバリアー性の低下は完全に抑制することはできない。③では熱水処理中に、バリアー層に練り混んだ吸湿剤により一度は水分が吸着されるが、吸着された水分がバリアー樹脂層に蓄積され、バリアー樹脂層の水分含有率が増加し、それに伴ってバリアー樹脂層のガスバリアー性が低下する等の問題があった。

【0005】 また、バリアー樹脂層に隣接した接着性樹脂層或いは耐湿性保護層に脱酸素剤を練り混む方法も検討されているが、製造段階及び流通段階で脱酸素剤が酸素を吸着してしまい、食品充填時に酸素吸収能力が低下して、十分な性能を発揮することが出来ない場合がある。

【0006】 従って、プラスチック包材において、熱と水分が同時に作用する条件、即ち熱水又は蒸気等による加熱殺菌条件下では、包装材の酸素透過係数は室温に比較して非常に大きくなるので、この条件下で、包材の酸素透過量を低レベルに抑制することは大きな課題となっていた。また、製造段階で脱酸素剤の酸素吸収能の低下を防止することが大きな問題となっていた。

【0007】本発明は、これら点を解決し、熱と水分が同時に作用する条件下でも、包装材の酸素透過量を低レベルに抑制し、又、包材を高温、高湿度条件下で長期保存しても、そのガスバリアー性能が低下せず、更に、加熱殺菌後の保存状態でも、包装体の酸素透過量を低レベルに維持する包装材を提供することを目的とする。また、製造及び流通段階で脱酸素剤の酸素吸収能の低下を抑制し、内容物を包装したとき、包装体内部の酸素量を低レベルに維持する包装材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、以下のような構成の積層材とした。2層以上のガスバリアー層と1層以上の接着層からなり、ガスバリアー層が接着層を介して積層された積層材であって、該接着層の少なくとも1層に脱酸素剤及び／又は吸湿剤を含有していることを特徴とするガスバリアー積層材とした。

【0009】また、2層以上のガスバリアー層、1層以上の中間層及び1層以上の接着層からなり、ガスバリアー層と中間層が接着層を介して積層された積層材であって、該接着層の少なくとも1層、該中間層の少なくとも1層、又は該接着層及び中間層の両方に、脱酸素剤及び／又は吸湿剤を含有しているガスバリアー積層材とした。

【0010】更に、2層以上のガスバリアー層、2層以上の接着層、1層以上の中間層及び1層以上の保護層からなる積層材において、保護層をガスバリアー層に隣接するか、又は接着層を介して積層された積層材であって、該接着層の少なくとも1層、該中間層の少なくとも1層、又は該保護層の少なくとも1層、又はこれらの各層に、脱酸素剤及び／又は吸湿剤を含有させたガスバリアー積層材とした。

【0011】そして、前記ガスバリアー積層材の接着層、中間層及び保護層に含有する脱酸素剤及び吸湿剤は、接着層、中間層、又は保護層の樹脂に対して1～200重量部とした。また、前記ガスバリアー層が20℃及び65%RHにおける酸素透過量が厚さ20μmにおいて $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下であるガスバリアー積層材とした。

【0012】前記ガスバリアー層の少なくとも1層は、エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が96%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド樹脂、塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリロニトリル樹脂、又はポリエステル系樹脂及びこれらのブレンド物、又は、厚さ6～50μmのアルミニウム箔、又は厚さ50～5000Åの金属酸化物又は金属の薄膜を形成したプラスチックフィルムであるガスバリアー積層材とした。また、前記接着層はポリウレタン系樹脂、又はカルボニル基を側鎖又は主鎖にもつ接着性熱可塑性樹脂からなり、前記中間層及び保護層がポリオレフィン系樹

脂、スチレン系、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びこれらのブレンド物からなるガスバリアー積層材とした。

【0013】上記ガスバリアー層に使用されるガスバリアー性樹脂は、熱水又は蒸気等による加熱殺菌条件下では、ガスバリアー性樹脂を保護している保護層或いは中間層及び接着層の酸素透過係数や水蒸気透過係数の増大に伴い、ガスバリアー性樹脂の酸素透過係数は室温に比較して非常に大きくなるので、保護層、中間層又は接着層の少なくとも一層に脱酸素剤或いは脱酸素剤と吸湿剤を添加して、積層材のガスバリアー性の低下を抑制する構成とした。また、保護層、接着層又は中間層に添加された脱酸素剤は、加熱殺菌条件中、外部からの酸素透過量を抑制するのみでなく、内部にある残留酸素の除去も並行して行われ、その傾向は加熱温度が高いほど有効となる。

【0014】また、ガスバリアー積層材は使用前の長期保管や流通等において、空気中の酸素の透過により、中間層及び接着層に添加した脱酸素剤の性能を低下させる場合がある。そのため、脱酸素剤を添加した中間層や接着層の両側にガスバリアー層を設けて、酸素透過量をできるだけ少なくして、脱酸素剤の性能が長期間保持できる構成とした。

【0015】上記ガスバリアー層に使用されるガスバリアー性樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の場合、ガスバリアー層は水分含有率の増大に伴って、酸素透過量も増大し、水分含有率が6～8%以上では酸素透過量も急激に増大して、ガスバリアー層としての役割を果たさなくなる。そのため、保護層、中間層又は接着層に吸湿剤を添加してガスバリアー層への水分透過量を抑制し、ガスバリアー層の水分を低湿度に保持して酸素透過量の増大を抑制し、ガスバリアー層としての本来の性能を発揮させようとするものである。

【0016】従って、熱水又は蒸気等による加熱殺菌条件下でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物からなるガスバリアーフィルムの酸素透過量を低レベルに保持するには、保護層、接着層又は中間層の少なくとも一層に吸湿剤を添加してガスバリアーフィルムと積層することによりその目的が達成される。また、脱酸素剤を添加した樹脂層をガスバリアー層の内側に設けることにより、ガスバリアー層を透過した僅かな酸素は更に脱酸素剤で捕捉されるので、容器内への酸素透過量は非常に少なくなり、容器内は低レベルの酸素濃度が維持されることになる。更に、保護層、中間層、接着層に吸湿剤を添加することで、この吸湿剤が加熱殺菌中にガスバリアー層に吸湿された水分を、加熱殺菌後速やかに吸湿し、ガスバリアー性を回復させることができる。

【0017】

【作用】本発明によれば、バリアー樹脂層が脱酸素剤或いは脱酸素剤と吸湿剤を添加した接着層及び保護層に

よって保護されているので、熱分が同時に作用する加熱殺菌条件下においても、バリアー樹脂層は、そのバリアー機能の低下は少なく、酸素透過量は室温条件下とほぼ同等の低レベルに保持することができる。また、脱酸素剤を添加した中間層や接着層の両側にガスバリアー層を設けることにより、積層材中の脱酸素剤の性能を長期間保持させることができる。

【0018】そのため、熱水や蒸気により加熱殺菌されるレトルト食品分野で、容器内の酸素濃度を低レベルに維持することができる。また、高温、高湿度の条件下で流通される場合でも、包装材の酸素透過量は殆ど変化せず、容器内の酸素濃度は低レベルに維持することができる。従って、従来のプラスチックガスバリアー性包材の欠点を大幅に改良することができ、レトルト食品等の長期保存を必要とする食品包材として利用できる。

【0019】

【実施例】以下、実施例に基づいて、図面を参照にしながら本発明を詳細に説明する。図1は本発明のガスバリアー性積層材において、脱酸素剤と吸湿剤を別々の層に添加した場合の層構成の一例を示す断面図である。図2は本発明のガスバリアー性包装材で、脱酸素剤だけを添加した場合の層構成の一例を示す断面図である。図3は2層のガスバリアー層と接着層からなる積層材で、接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。

【0020】図4は2層のガスバリアー層、2層の接着層及び中間層からなる積層材であって、(a)図は中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図であり、(b)図は1層の接着層と中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。図5は2層のガスバリアー層、接着層、保護層からなる積層材で、(a)図は接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図であり、(b)図は接着層を2層にし、その1層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。図6は2層のガスバリアー層、接着層、中間層及び保護層からなる積層材で、中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。

【0021】図7は2層のガスバリアー層、3層の接着層、中間層及び保護層からなる積層材であって、(a)図は中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図であり、(b)図は接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。図8は2層のガスバリアー層、接着層、中間層及び保護層からなる積層材で、保護層を2層設けた場合の積層材であって、(a)図は接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図であり、(b)図は中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図であり、(c)図は中間層と2層の接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図である。

【0022】図9は本発明のガスバリアー性包装材を用いた成形容器の断面図であり、その成形容器のガスバリアー性を測定するために、図9(a)は水を含んだ布を入れた場合であり、図9(b)はメチレンブルーを添加

した寒天溶液を入れた場合である。図10は本発明のガスバリアー性包装材を用いたパウチの斜視図であり、その包装袋のガスバリアー性を測定するために、図10(a)は水を含んだ布を入れた場合であり、図10(b)はメチレンブルーを添加した寒天溶液を入れた場合である。

【0023】図11はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(EVOH)フィルムの水分含有率と酸素透過量(OTR)の関係を示したグラフである。図12は実施例60で作製した積層材で作製した成形容器を熱処理したとき、処理温度によるサンプル①、②、③の容器の酸素吸収速度の変化を示した図である。

【0024】本発明のガスバリアー性積層材は、基本的には2層以上のガスバリアー層(以下単にバリアー層とする)、1層以上の接着層、中間層及び保護層から構成され、該接着層、中間層及び保護層の少なくとも1層に、脱酸素剤又は吸湿剤が含有されているか、または、脱酸素剤と吸湿剤が別々の層に含有されているかを特徴にしている。例えば、図1に示すように、2層のバリアー層11、2層の接着層12、1層の中間層13及び2層の保護層14からなる積層材において、中間層13に脱酸素剤15を添加し、更に中間層14とバリアー層11を接着する接着層12に吸湿剤16を添加してガスバリアー積層材1を構成する。

【0025】また、図2に示すように、内側のバリアー層11と中間層13を接着する接着層12にだけ脱酸素剤15を添加してガスバリアー積層材1を構成する場合もある。更に、図3に示すように、中間層と保護層を使用せずに、2層のバリアー層11を接着層12で接着し、その接着層12に脱酸素剤15を添加してガスバリアー積層材1とする場合もある。そして、図4に示すように、保護層を使用せずに、2層のガスバリアー層、中間層、2層の接着層からなるガスバリアー積層材を構成する場合もある。図4(a)は脱酸素剤を添加した中間層と2層のバリアー層を接着層を介して積層したガスバリアー積層材である。図4(b)は1層の接着層と中間層に脱酸素剤を添加してガスバリアー積層材とした場合である。

【0026】以下に、本発明のガスバリアー性積層材の各層について説明する。図1に示すように、表面より、保護層/接着層(吸湿剤含有)/バリアー層/中間層(脱酸素剤含有)/接着層(吸湿剤含有)/バリアー層/保護層(内面)とすることにより、表面より、保護層を透過した水蒸気は、先ず接着層に添加された吸湿剤によって捕捉され、又、内容物から透過した水蒸気は同様にして接着層に添加した吸湿剤によって捕捉されるので、外側のバリアー層は水分含有率の上昇から保護される。そのため、バリアー層は本来の性能を発揮して、表面より透過する酸素量は非常に少なくなる。次いで、積層材を透過する酸素は中間層に添加した脱酸素剤によって捕捉

されるので、ガスバリアー積層材を透過して内容物まで到達する酸素は極く低レベルのものとなる。

【0027】上記ガスバリアー積層材を製袋後に長期間保管した場合でも、図1に示すように、脱酸素剤を添加した中間層はその両側にガスバリアー層があるため、積層材の両面から透過する酸素は、ガスバリアー層によって防止され、ガスバリアー層の内側にある中間層への酸素透過量は非常に少なくなるので、中間層に添加された脱酸素剤は長期間に渡ってその性能を保持することになる。また、図2に示すように、脱酸素剤を接着層に添加した場合も、その両側にガスバリアー層があるため、脱酸素剤を添加した接着層への酸素透過は防止され、接着層中の脱酸素剤はその性能を長期間保持することができる。従って、本発明のガスバリアー積層材は、ガスバリアー性包材としてその性能を十分発揮して、内容物の変質を長期間に渡って防止することができる。

【0028】脱酸素剤を添加した接着層又は中間層を2層のガスバリアー層で保護した積層材としては次のような層構成がある。先ず、最もシンプルな構成としては、図3に示すように、2層のガスバリアー層を脱酸素剤を添加した接着層で貼り合わせた場合である。この場合、ガスバリアー層にヒートシール性がないときは、シール面になる方にヒートシール性樹脂をラミネートする必要がある。また、ガスバリアー層にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のような防湿性のない樹脂を使用するときは、耐湿性を必要とする側に、耐湿性樹脂をラミネートして、吸湿によるガスバリアー性の低下を防止する必要がある。

【0029】図4(a)に示すように、脱酸素剤を添加した中間層を設けたガスバリアー積層材として、脱酸素剤を添加した中間層の両側に接着層を介してガスバリアー層をラミネートして、バリアー層/接着層/中間層(脱酸素剤含有)/接着層/ガスバリアー層(内面)の構成とする場合がある。また、図4(b)に示すように、同じ構成の積層材で、一方の接着層に脱酸素剤を添加して、バリアー層/接着層/中間層(脱酸素剤含有)/接着層(脱酸素剤含有)/ガスバリアー層(内面)の構成とすることもある。

【0030】ガスバリアー層としてエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のような耐湿性のない樹脂を使用する場合、防湿性を目的として保護層を設ける場合がある。例えば、水分の多い食品用包材としては、図5～図7に示したように、次のような構成が使用される。

- ① バリアー層/接着層(脱酸素剤含有)/バリアー層/保護層(図5(a))
- ② バリアー層/接着層(脱酸素剤含有)/バリアー層/接着層/保護層(図5(b))
- ③ バリアー層/接着層/中間層(脱酸素剤含有)/バリアー層/保護層(図5(c))
- ④ バリアー層/接着層/中間層(脱酸素剤含有)/接

着層/バリアー層/接着層/保護層(図6(a))

- ⑤ バリアー層/接着層/中間層/接着層(脱酸素剤含有)/バリアー層/接着層/保護層(図6(b))

また、図7に示すように、保護層を両側に設けた積層材として次のようなものがある。

- ⑥ 保護層/バリアー層/接着層(脱酸素剤含有)/バリアー層/保護層(図7(a))
- ⑦ 保護層/バリアー層/接着層/中間層(脱酸素剤含有)/接着層/バリアー層/保護層(図7(b))
- ⑧ 保護層/バリアー層/接着層(吸湿剤含有)/中間層(脱酸素剤含有)/接着層(吸湿剤含有)/バリアー層/保護層(図7(c))

【0031】本発明のバリアー層に使用されるガスバリアー樹脂は、20℃、65%RHにおける酸素透過量を、厚さ20μmのとき、 $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下にする必要がある。例えば、保護層/バリアー層/接着層(吸湿剤含有)/バリアー層/中間層(脱酸素剤含有)/接着層(吸湿剤含有)/バリアー層/保護層(内面)とした場合、バリアー樹脂層の酸素透過量が前記条件で $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ を超えると、積層材の十分な酸素バリアー性が得られない。もっとも、中間層の脱酸素剤の添加量を増加することによって、酸素バリアー効果を高めることはできるが、脱酸素剤の添加量は中間層樹脂の成膜特性に影響を与えるので、脱酸素剤の添加量が多くなると成膜が困難になる。中間層の脱酸素剤はバリアー層の酸素バリアーに対して補助的作用をなすもので、フィルム物性の面からも少なくすることが望ましい。従って、脱酸素剤の添加量は必要最小限にする必要がある。

【0032】ガスバリアー層に用いられるガスバリアー樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が96%以上のもの)、メタキシレンジアミン(MXDA)とアジピン酸から得られるポリアミド(MXD-6ナイロン)、アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン共重合体等が使用される。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物において、エチレン含有量が20モル%未満では、酸素透過量は低下してガスバリアー性はよくなるが、融点が増加するため、熱加工性が悪くなる。又、エチレン含有量が60モル%を超えると、高温、高湿度下でガスバリアー性が悪くなり、そのため吸湿剤や脱酸素剤の添加量を増加することになり、コストアップにつながる。また、ケン化度が96モル%未満では、ガスバリアー性が悪くなるばかりでなく、樹脂の耐熱性、耐水性が低下して、加熱殺菌が不可能になる場合がある。

【0033】その他、アルミニウム箔、酸化珪素或いは酸化アルミニウム等の無機物薄膜、又はアルミニウム蒸着膜が用いられる。更に、特公平6-55483号に開示されているビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト(II)又はその誘導体を含有する酸素吸収層と、ビス

ーサリチルアルデヒドイミン・コバルト (II) 又はその誘導体に酸性物質を含有する酸素放出層との積層体等の選択的ガスバリアー性をもつ積層体をガスバリアー層として用いることもできる。ガスバリアー層の厚さは、1～1000 μ mの範囲で使用されるが、アルミニウム箔の場合は3～500 μ m、無機物薄膜の場合は50～5000 \AA が好ましい。

【0034】中間層、保護層又は接着層に添加する脱酸素剤としては、下記のようなものがある。

① 還元性を有する金属粉：還元性鉄、還元性亜鉛、還元性錫等。

② 金属酸化物：酸化第一鉄、四三酸化鉄等。

③ 還元性金属化合物：炭化鉄、珪素鉄、鉄カルボニル、水酸化鉄等。

上記物質の一種又は二種以上の組み合わせたものを主成分とし、更に他の物質を添加したものが使用される。これらは必要に応じてアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第三リン酸塩、第二リン酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、更に、活性炭、活性アルミナ、活性白土、フェノール類のような助剤とも組み合わせて使用することもできる。

④ 多価フェノールを骨格内に有する高分子化合物：多価フェノール含有フェノール・アルデヒド樹脂等。

⑤ アスコスピン酸又はその化合物。

【0035】⑥ 金属錯体及び有機金属錯体。

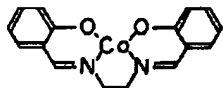
・遷移金属の金属イオンとポリアルキルアミン、ポリピジン、ポリイミダゾール、ポリヒスジン、ポリフィリン及びステアリン酸の配位子で形成される錯体。例えば、ポリフィリン鉄、ポリエチレンジミン・コバルト、ステアリン酸コバルト等。

・コバルト (II) シッフ塩基錯体。

例えば、特開平4-105934号に開示されているCo (II) サレン (N-N' - エチレンジス(サリチリデンイミナイト)ジアミンコバルト(II)) 及びその誘導体がある。以下にこれらの物質の構造式を示す。

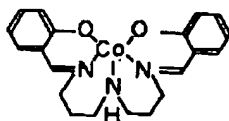
【0036】

【化1】



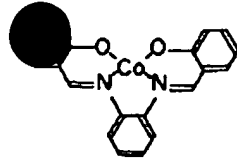
Co サレン

【化2】



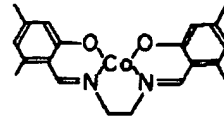
Co サルパ

【化3】



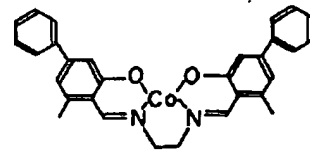
Co サルヘン

【化4】



Co アカセン

【化5】



Co ヒザセン

【0037】又はリルコミン (N-N' - エチレンジス(サリチリデンアミナイト)ジアミンコバルト(II))、N-N' - ビス(4-メトキシサリチルアニリド)ジメチルエチレンジアミンコバルト(II)、N-N' - ビス(4-メトキシサリチルアニリド)テトラメチルエチレンジアミンコバルト(II)等。又、テトラエチレンペンタミンコバルト、プロトポリフィリンIXジメチルエステルコバルト(II) (Co (II) PPME) 等。

【0038】・5配位錯体

デオキシミオグロビン等。

・銅アミン錯体

上記脱酸素剤は、一般に平均粒径100 μ m以下、特に50 μ m以下の粒径のものが好適である。

【0039】保護層、中間層又は接着層に添加する吸湿剤としては、潮解性無機塩、潮解性有機化合物、又は高吸水性樹脂等が使用され、以下のようなものがある。

【0040】① 潮解性無機塩：塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、燐酸水素ナトリウム、二燐酸ナトリウム、ピロ燐酸ナトリウム、ピロ燐酸カリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム等。

【0041】② 吸湿性有機化合物：グルコース、果糖、蔗糖、ゼラチン、変性カゼイン、変性澱粉、トラガントゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなど。

【0042】③ 水溶性ポリマー：ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンジミン、ポリエチレンオキシド、イソブテン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテルと無水マレ

イン酸共重合体、ポリビニルアルコールのアクリルアミド変性物、スチレン-アリルアルコール共重合体、ビニルピロリドンと酢酸ビニルのコポリマー、アルキル化ビニルピロリドンポリマー、ビニルピロリドンとスチレンのコポリマー等。

【0043】④ 高吸水性樹脂：デンプン-アクリル酸ソーダグラフト重合体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、及びこれらの塩類のデンプングラフト重合体、アクリル酸（塩）グラフト化セルロース、セルロースのアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩の部分架橋物、ポリイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、メタムリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体の加水分解物等の架橋合成樹脂、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリビニルアルコール-無水マレイン酸反応物（側鎖にカルボキシル基を有する）、ポリビニルアルコール-無水フタル酸反応物（側鎖にカルボキシル基を有する）、ポリアクリルニトリル系ケン化物、ポリビニルアルコール-アクリル酸（塩）ブロック共重合体、ポリエチレンオキサイド変性物等。

【0044】⑤ この他にシリカゲル、アルミナゲル、シリカ-アルミナゲル、各種ゼオライト、セリモイトモンモリナイト、カオリンクレー、タルク、珪酸カルシウム、天然珪酸、合成珪酸等がある。

【0045】接着層は、ポ6ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレン酢酸ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンイミン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、イソシアネート系樹脂、有機チタン系化合物等を用いて、ドライラミネート法、ホットメルト法、押し出しラミネート法等によって形成される。

【0046】また、接着層をガスバリアー性樹脂と共押し出し法や押し出し法によって形成する場合は、接着性樹脂を使用する。接着性樹脂としては、カルボン酸類により変性された樹脂が用いられる。例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合体ポリエステル、共重合体ポリアミド等がある。これらの樹脂を一種又は二種以上を組み合わせ使用使用する。

【0047】接着層に添加される脱酸素剤の量は、接着層の樹脂100重量部に対して1~200重量部の範囲で使用され、好ましくは10~100重量部である。脱酸素剤の添加量が1重量部未満では透過してくる酸素を捕捉することができず、酸素バリアー層としてその性能を十分発揮することができない。また、脱酸素剤の添加量が200重量部を超える場合は、接着層の成膜性が悪くなり、ガスバリアー層又は中間層との接着力が弱くなる

ため、層間剥離によるデラミネーションが発生して、包材として実用的でない。接着層の厚さは0.05~500μmの範囲で使用可能である。好ましくは0.5~50μmがよい。

【0048】また、保護層、中間層、接着層に添加される吸湿剤の量は、保護層、中間層、接着層の樹脂100重量部に対して1~200重量部の範囲で使用され、好ましくは10~100重量部である。吸湿剤の添加量が1重量部未満では透過してくる水蒸気を捕捉することができず、ガスバリアー層の水分含有率が増加して、ガスバリアー層としてその性能を十分発揮することができなくなる。また、吸湿剤の添加量が200重量部を超える場合は、脱酸素剤と同様、ガスバリアー層又は中間層との接着力が弱くなるため、層間剥離によるデラミネーションが発生して、包材として実用的でない。

【0049】中間層に使用される樹脂としては、脱酸素剤や吸湿剤を添加して成膜できることが必要であり、以下のような熱可塑性樹脂が挙げられる。即ち、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩素含有樹脂、フッ化樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性エラストマー系樹脂、エチレンとアクリル酸誘導体或いはメタクリル酸誘導体との共重合体、非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリアセタール、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、アラミド、液晶ポリマー等のエンジニアリングプラスチック、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリメチルメタアクリレート、ポリアリレート、ポリウレタン、又はセルロース等の天然高分子等の単体或いはこれらのブレンド物、アロイ物等が挙げられる。

【0050】中間層の厚さは取扱等の点で、1~500μmが好適である。また、中間層に添加される脱酸素剤及び吸湿剤の量は、接着層と同様であり、中間層の樹脂100重量部に対して1~200重量部の範囲で使用され、好ましくは10~100重量部である。

【0051】中間層に使用される個々の樹脂としては以下のようなものがある。

ポリオレフィン系樹脂：低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、エチレン-ポリプロピレン共重合体、ポリブテン-1-エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ピレン-ブテン共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）或いはこれらのブレンド物。

【0052】スチレン系樹脂：ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物或いはこれらのブレンド物。

【0053】ポリエステル系樹脂：ポリエチレンテレフ

タレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート或いはこれらのブレンド物。

【0054】ポリアミド系樹脂：ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6-ナイロン6, 6共重合体、メタキシレンアジパミド、ナイロン6, 10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等。更に、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂等も使用できる。

【0055】塩化ビニル系樹脂：ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、プロピレン-塩化ビニル共重合体、塩素化ビニル等。

【0056】フッ化樹脂：テトラフロロエチレン、トリフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等。

【0057】ポリイミド系樹脂：ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等。

【0058】その他の樹脂として、ポリアリレート、ポリメタクリル酸メチル、熱可塑性エラストマー、エチレンとアクリル酸誘導体或いはアクリル酸誘導体との共重合体、非晶性ポリオレフィン等が使用できる。

【0059】脱酸素剤又は吸湿剤を添加した中間層の成膜方法としては、公知の方法で製造が可能である。例えば、Tダイ法、インフレーション法、共押出し法等が利用できる。又、容器等の成形物は射出成形法、ブロー成形法により製造できる。更に、フィルム又はシートを真空成形、圧空成形、真空・圧空成形等により、カップ状、トレー状等の容器を作ることにもできる。脱酸素剤や吸湿剤を添加する中間層の厚みは成膜方法により選定され、0.05~500 μ mの範囲で使用できるが、成膜安定性等の点で1~100 μ m程度が好ましい。

【0060】保護層は、一つはガスバリアー積層包材の表面保護層となるものであり、耐熱性があり、且つ透湿度の小さい材質が使用される。又、内容物に接する面に使用される保護層は、内容物からの水蒸気透過を防止する必要があり、表面層と同様、耐熱性があり、透湿度が小さく、且つヒートシール性のある材質が要求される。

【0061】保護層樹脂としては、熱可塑性樹脂で耐湿性のあるものが要求され、中間層の樹脂として挙げられた樹脂がほとんど使用できる。例えば、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩素含有樹脂、フッ化樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性エラストマー系樹脂、エチレンとアクリル酸誘導体或いはメタクリル酸誘導体との共重合体、非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリアセタール、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、アラミド、液晶ポリマー等のエンジニアリングプラスチック、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルスチレン共重合体、ポリメチルメタアクリレート、ポリアリレー

ト、ポリウレタ、又はセルロース等の天然高分子等の単体或いはこれらのブレンド物、アロイ物等が挙げられる。

【0062】また、表面層の保護層としては、アルミニウム箔、紙、不織布、SiO₂又はAl₂O₃等の無機物薄膜層を有する熱可塑性樹脂フィルム等をラミネートした積層材も使用できる。保護層とガスバリアー層を接着する必要がある場合は、前記接着層として挙げられた樹脂を使用することができる。この場合、保護層とガスバリアー層との間の接着層に対しても脱酸素剤或いは脱酸素剤と吸湿剤を添加することができる。

【0063】次に、具体的な実施例に従って本発明を更に詳しく説明する。接着層に脱酸素剤を添加して下記構成のガスバリアー性積層材を3種類の方法で作製した。

・保護層／接着層／バリアー層／接着層＋脱酸素剤／バリアー層／接着層／保護層（内面）

【0064】（実施例1）接着層として接着性樹脂の無水マレイン酸グラフトポリプロピレン（以下PPadとする）を使用し、このPPad樹脂に対して100重量部の鉄系脱酸素剤（以下Fe-O₂とする）を混練して、脱酸素剤含有接着性樹脂（以下PPad+Fe-O₂とする）とした。

【0065】次に、保護層としてポリプロピレン（以下PPとする）、ガスバリアー性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOHとする）を用いて、多層押出機にて、以下のような厚さ500 μ mの多層シートを作製した。この共押出し法による製造方法を「方法1」とする。

・PP 160/PPad 40/EVOH 20/PPad+Fe-O₂ 60/EVOH 20/PPad 20/PP 160

各層の数字は厚さを示し、単位は μ mである。以下同様とする。

【0066】（実施例2）接着層として上記接着性樹脂の代わりにラッカー型のウレタン系接着剤（以下Uadとする）を用い、これに脱酸素剤を添加して脱酸素剤含有接着剤（以下Uad+Fe-O₂とする）とした。表面の保護層としてポリエチレンテレフタレート（以下PETとする）、内面の保護層としてPP、ガスバリアー性樹脂としてEVOHフィルムを使用して、ドライラミネーション法にて厚さ約80 μ mの以下のような積層フィルムを作製した。このドライラミネーション法による製造方法を「方法2」とする。

・PET 12/Uad 2/EVOH 20/Uad+Fe-O₂ 2/EVOH 20/Uad 2/PP 30

【0067】（実施例3）バリアー層／接着層＋脱酸素剤／バリアー層を前記共押出し法にて作製し、表面及び内面の保護層を前記ラッカー型のウレタン系接着剤にてドライラミネーション法にてラミネートし、以下のような厚さ約100 μ mの積層フィルムを作製した。この共押出し法とドライラミネーション法を組み合わせた製造方法を「方法3」とする。

・PET 12/Uad 2/EVOH 20/PPad 20/EVOH 20/Uad 2/PP 30

【0068】以下同様にして、以下に示す積層材を作製した。層構成は表面より保護層／接着層／バリアー層／接着層＋脱酸素剤／バリアー層／接着層／保護層（内面）となっている。また、（方法1）は実施例1の方法、（方法2）は実施例2の方法、（方法3）は実施例3の方法で作製したことを示す。

【0069】以下、記号は次のとおりとする。

- ・PP: ポリプロピレン
- ・PPad: 無水マレイン酸グラフトPP
- ・Uad: ラッカー型ウレタン系接着剤
- ・PPad+Fe-O₂: 鉄系脱酸素剤を添加した無水マレイン酸グラフトPP
- ・Uad+Fe-O₂: 鉄系脱酸素剤を添加したラッカー型ウレタン系接着剤
- ・100p: 脱酸素剤の樹脂に対する添加量であり、100重量部を示す。
- ・1p, 200p: 100pと同様、樹脂に対して1重量部、200重量部を示す。
- ・EVOH: エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物
- ・PET: ポリエチレンテレフタレート
- ・C-PET: 結晶性ポリエチレンテレフタレート
- ・LLDPE: 線状ポリエチレン
- ・MXD6: メタキシレンアジパミド
- ・PAN: アクリロニトリル共重合体
- ・PVDC: ポリ塩化ビニリデン
- ・Ny: 二軸延伸ナイロン6
- ・EVA: エチレン-酢酸ビニル共重合体
- ・SB: スチレン-ブタジエン共重合体
- ・PC: ポリカーボネート
- ・PE-PP: エチレン-ポリプロピレン共重合体
- ・PEad: 無水マレイン酸グラフトポリエチレン
- ・Al: アルミニウム箔
- ・Si O_x: 酸化珪素蒸着層（厚さ1000Å程度）
- ・Al₂O₃: 酸化アルミニウム蒸着層（厚さ1000Å程度）

- ・OTR: 酸素透過量（フィルム厚さ20μmにおけるcc/m²
- ・24h・atm, at25℃）
- ・高吸収性樹脂: アクリル酸グラフトでんぷん

【0070】以下に各実施例における層構成及び製造方法を示す。

実施例4. PP/PPad/PVDC/PPad+Fe-O₂(100p)/PVDC/PPad/PP（方法1）

実施例5. PP/PPad/MXD6/PPad+Fe-O₂(100p)/MXD6/PPad/PP（方法1）

実施例6. PP/PPad/PAN/PPad+Fe-O₂(100p)/PAN/PPad/PP（方法1）

実施例7. PET/Uad/EVOH/PPad+Fe-O₂(100p)/MXD6/Uad/LLDPE（方法2）

実施例8. PP/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂(1p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

実施例9. PP/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂(200p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

【0071】次に、PPadに添加する脱酸素剤を有機系物質に変えて、以下の積層材を作製した。

実施例10. PP/PPad/EVOH/PPad+有機系物質¹⁾(100p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

実施例11. PP/PPad/EVOH/PPad+有機系物質²⁾(100p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

実施例12. PP/PPad/EVOH/PPad+有機系物質³⁾(100p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

実施例13. PP/PPad/EVOH/PPad+有機系物質⁴⁾(100p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

実施例14. PP/PPad/EVOH/PPad+有機系物質⁵⁾(100p)/EVOH/PPad/PP（方法1）

（注）

有機系物質¹⁾: アスコルビン酸

有機系物質²⁾: フェノール性水酸基含有物質

有機系物質³⁾: ポリフィリン鉄

有機系物質⁴⁾: ポリエチレンイミンコバルト

有機系物質⁵⁾: ステアリン酸コバルト

【0072】バリアー層を変えて以下の積層材を作製した。以下脱酸素剤の添加量は樹脂に対して100重量部の場合は(100p)を省略し、単に+Fe-O₂、+有機系物質等と記す。

実施例15. PET/Uad/Al/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad/LLDPE（方法2）

実施例16. PET/Uad/Si O_x PET/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad/LLDPE（方法2）

実施例17. PET/Uad/Al₂O₃PET/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad/LLDPE（方法2）

【0073】内面の保護層の樹脂を変えて以下の積層材を作製した。

実施例18. PET/Uad/EVOH/PEad+Fe-O₂/EVOH/Uad/LLDPE+SB 6)（方法2）

実施例19. C-PET/Uad/Al/Uad+有機系物質³⁾/EVOH/Uad/C-PET（方法2）

実施例20. PC/Uad/Al/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad/PC（方法2）

実施例21. PET/Uad/PVDC/Uad+Fe-O₂/PVDC/Uad/PE-PP+LLDPE+EVA+SB⁷⁾（方法2）

（注）

6): LLDPEとSBを50:50でブレンドした樹脂

7): PE-PP, LLDPE, EVA, SBを30:30:20:20の割合でブレンドした樹脂

【0074】次に、中間層の樹脂に脱酸素剤を添加して前記方法で積層材を作製した。層構成は表面より保護層／接着層／バリアー層／接着層／中間層＋脱酸素剤／接着層／バリアー層／接着層／保護層（内面）となってい

る。実施例 15～21 と同様、樹脂に対して脱酸素剤を 100 重量部添加した場合は添加量 (100P) を省略する。

実施例 22. PP/PPad/EVOH/PPad/PP+Fe-O₂/PPad/EVOH/PPad/PP (方法 2)

実施例 23. PET/Uad/Al/Uad/Ny+有機系物質²⁾/Uad/PVDC/Uad/LLDPE (方法 2)

実施例 24. PET/Uad/EVOH/PPad/PP+ 金属錯体/PPad/EVOH/Uad/LLDPE (方法 2)

(注) 金属錯体：有機金属錯体を示す。

【0075】また、中間層及び接着層の樹脂に脱酸素剤や吸湿剤を添加して前記方法で積層材を作製した。基本的層構成は、保護層／接着層／バリアー層／接着層＋脱酸素剤／中間層＋吸湿剤／接着層＋脱酸素剤／バリアー層／接着層／保護層（内面）となっている。吸湿剤（無機物、有機化合物、高吸湿性樹脂等を含む）の添加量も添加樹脂に対して 100 重量部の場合は数値を省略する。

【0076】実施例 25. PP/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP+高吸湿性樹脂/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad/PP (方法 1)

実施例 26. PET/Uad/EVOH/Uad+Fe-O₂/PP+シリカゲル/Uad+LFe-O₂/EVOH/Uad/PP (方法 2)

実施例 27. PET/Uad/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP+ 塩化ナトリウム/PPad+Fe-O₂/EVOH/Uad/PP (方法 2)

実施例 28. PET/Uad/Al/PPad+Fe-O₂/PP+Fe-O₂/PPad+Fe-O₂/PVDC/Uad/LLDPE (方法 3)

実施例 29. PET/Uad/Al/PPad+アスコルビン酸/PP+Fe-O₂+高吸湿性樹脂/PPad/EVOH/Uad/PP (方法 3)

実施例 30. PP/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂+高吸湿性樹脂/EVOH/PPad/PP (方法 1)

【0077】実施例 31. PP/PPad/MXD6/PPad+フェノール性水酸基含有物質+ 塩化ナトリウム/MXD6/PPad/PP (方法 1)

実施例 32. PP/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 33. PP/PPad+Fe-O₂/PVDC/PPad/PP+フェノール性水酸基含有物質/PPad/PVDC/PP (方法 1)

実施例 34. PP/PPad+Fe-O₂/PVDC/PPad+Fe-O₂+高吸湿性樹脂/PVDC/PPad/PP (方法 1)

実施例 35. PET/Uad/SiO_x/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad+Fe-O₂/LLDPE (方法 1)

【0078】実施例 36. PET/Uad/EVOH/PPad+塩化ナトリウム/PP+アスコルビン酸/PPad+塩化ナトリウム/EVOH/Uad+Fe-O₂/PP (方法 3)

実施例 37. PP/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP+Fe-O₂/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 38. PET/Uad+Fe-O₂/EVOH/Uad+ 高吸湿性樹脂+ アスコルビン酸/PP+塩化ナトリウム+Fe-O₂/Uad+ シリカゲル+Fe-O₂/PVDC/Uad+アスコルビン酸/LLDPE (方法 3)

【0079】上記実施例の他に更に次の積層材を作製し

た。以下、下記³⁾号を使用する。

Na：塩化ナトリウム

Ph：フェノール性水酸基含有物質

HR：高吸湿性樹脂

As：アスコルビン酸

M0₂：有機金属錯体

【0080】実施例 39. PP/PPad+Na/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Na/PP (方法 1)

実施例 40. PP/PPad+Fe-O₂+HR/PVDC/PPad+As/PVDC/PPad+Fe-O₂+HR (方法 1)

実施例 41. PP/PPad+Na/EVOH/PPad/PP+HR+ Fe-O₂ /PPad/EVOH/PPad+Na/PP (方法 1)

実施例 42. PP/PPad+HR+ Fe-O₂/MXD6/PPad+HR+ Fe-O₂/PP/PPad+Fe-O₂+HR/MXD6/PPad+HR+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 43. PP/PPad+Na+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂+Na/PP+Fe-O₂+Na/PPad+Fe-O₂+Na/EVOH/PPad+Na+Fe-O₂PP/PP (方法 1)

実施例 44. PET/Uad/EVOH/PPad+Ph+HR/EVOH/Uad+HR+Fe-O₂/LLDPE (方法 2)

実施例 45. PET/Uad/Al/Uad+As+HR/EVOH/Uad+HR+Fe-O₂/LLDPE (方法 2)

【0081】実施例 46. PP/PP+Fe-O₂/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad/PP+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 47. PP/PP+Ph/PPad/PVDC/PPad/PP+Ph+HR/PPad/EVOH/PPad/PP+Ph/PP (方法 1)

実施例 48. PP/PP+Fe-O₂+Na/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂+Na/PP+Fe-O₂+Na/PPad+Fe-O₂+Na/EVOH/PPad/PP+Fe-O₂+Na/PP (方法 1)

実施例 49. PP/PP+Na/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad/PP+Na/PP (方法 1)

実施例 50. PP/PP+HR/PPad/EVOH/PPad/PP+Fe-O₂+Na/PPad/EVOH/PPad/PP+HR/PP (方法 1)

【0082】実施例 51. PP/PP+Na/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PP+Fe-O₂/PP+Na/PP (方法 1)

実施例 52. PP/PP+Na/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad/PP+Fe-O₂/PPad/EVOH/PPad+Fe-O₂/PP+Na/PP (方法 1)

実施例 53. PP/PP+Na/PPad+Fe-O₂+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/PP+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 54. PP/PP+Na/PPad+Fe-O₂+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/PP+Na/PPad+Fe-O₂+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/PP+Fe-O₂/PP (方法 1)

実施例 55. PP/PP+Fe-O₂+Na/PPad+Fe-O₂+Na/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/PP+Fe-O₂+Na/PPad+Fe-O₂+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂+Ph/PP+Fe-O₂+Na/PP (方法 1)

【0083】実施例 56. PP/Uad/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/Uad/PP (方法 1)

実施例 57. PP/Uad/EVOH/PPad+HR/EVOH/PPad+Na/EVOH/PPad+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂/EVOH/PPad+Ph/EVOH/PPad+Fe-O₂

/EVOH/PPad+Ph/EVOH/Uad/PP 1)

【0084】(比較例) 比較例として、脱酸素剤や吸湿剤を添加しない積層材と脱酸素剤を樹脂に対して0.5重量部添加した積層材を作製した。

比較例1. PP 150/PPad 50/EVOH 20/PPad 40/EVOH 20/PPad 50/PP 150 (方法1)

比較例2. PET 12/Uad 2/EVOH 20/Uad 2/EVOH 20/Uad 2/PP 40 (方法2)

比較例3. PP 150/PPad+Fe-O₂(0.5p) 50/EVOH 20/PPad+Fe-O₂(0.5p) 40/EVOH 20/PPad+Fe-O₂(0.5p) 50/PP 150 (方法1)

比較例4. PET 12/Uad+Fe-O₂(0.5p) 10/EVOH 20/Uad+Fe-O₂(0.5p) 10/EVOH 20/Ua+Fe-O₂(0.5p) 10/PP 30 (方法2)

【0085】(バリアー性試験) 実施例及び比較例で作製した多層シート及び多層フィルムについて、以下の様なガスバリアー性の試験をした。

(試験1)

① 実施例及び比較例の中で方法1で作製した多層シートを使用して、図9に示すように、内面の保護層(シール層)が内側になるように、真空成形機にて、口径50mmφ、高さ30mm、内容積50ccのカップ状容器を成形した。このカップに2ccの水を含ませた布を入れ、ガス充填機にて、カップ内の空気を窒素で置換後にアルミニウム箔20μm/ヒートシール層40μmの蓋材を用いて密封し、カップ内に窒素充填を行い、図9

(a)に示すような試験用カップを作製した。前記窒素充填したカップを40℃、90%RHの条件下に保存し、2週間後に容器内の酸素濃度をガスクロマトグラフ装置で測定した。

【0086】② 実施例及び比較例の中で方法2及び方法3で作製した多層フィルムを使用して、図10(a)に示すように、シール層が内側になるように、縦160mm×横200mmで、シール幅10mmのパウチを作り、これに水2ccを含ませた布を入れ、ガス充填機に

て、パウチ内の窒素で置換後、パウチに約200ccの窒素を充填して密封し、窒素充填パウチを作製した。窒素充填したパウチを40℃、90%RHの条件下に保存し、2週間後にパウチ内の酸素濃度をガスクロマトグラフ装置で測定した。

【0087】(試験2) 試験1で作製したカップ及びパウチに、カップの場合はヘッドスペースが5ccになるように、下記組成のメチレンブルー寒天溶液を充填して蓋材をシールした。パウチの場合は、下記組成のメチレンブルー寒天溶液を150cc充填し、パウチ内の空気が約10ccになるようにヒートシールした。

☆メチレンブルー寒天溶液の組成

・寒天	20g
・メチレンブルー	0.2g
・ハイドロサルファイト (Na ₂ S ₂ O ₄)	1.2g
・水	1000cc

【0088】以上のように作製した試験用カップ及びパウチを120℃、30分間加熱殺菌した後、40℃、90%RHの条件下に保存し、2週間後にカップ及びパウチ内のメチレンブルー寒天溶液の変色程度を観察した。評価方法は下記のとおりとした。

・○：メチレンブルーが非常に僅か青色に変化又は変色無し

・△：メチレンブルーが若干青色に変化

・×：メチレンブルーが青色に変化

【0089】(試験結果) 試験結果は表1に示すとおりで、実施例で作製した多層シートはいずれもガスバリアー性に優れており、本発明の効果が実証された。また、多層フィルムで作製したパウチは加熱殺菌後でもガスバリアー性を保持し、本発明がEVOHのような水分含有率の増加により、ガスバリアー性の低下する樹脂に対しては非常に効果があることが裏付けられた。表中のMBはメチレンブルーの略号である。

【0090】

【表1】

区 分	試験 1 O ₂ 濃度	試験 2 MBの色
(1) 方法 1 で作製したシートの成形カップ ① 実施例1, 実施例3 ~5, 実施例8 ~13, 実施例22 実施例25, 実施例30~34, 実施例37, 実施例39~43 実施例46~57	0. 0 %	○
②比較例1, 3	5. 0 %	×
(2) 方法 2、3 で作製したフィルムのパウチ ① 実施例2 ~3, 実施例6, 実施例15~21, 実施例23 ~24, 実施例26~29, 実施例35~36, 実施例38, 実施例44~45	0. 0 %	○
②比較例 2、4	5. 5 %	×

【0091】（実施例58）共押し法によって下記仕様の厚さ500 μ m、幅1000mmのシートを作製した。

- ① PP 160/PPad 40/EVOH 20/PPad+Fe-O₂ 60/EVOH 20/PPad 40/PP 160
- ② PP 160/PPad 40/PVDC 20/PPad+Ph 60/PVDC 20/PPad 40/PP 160
- ③ PP 160/PPad 40/MXD6 20/PPad+MO₂ 60/MXD6 20/PPad 40/PP 160
- ④ PP 200/PPad+Fe-O₂ 40/EVOH 20/PPad+Fe-O₂ 40/PP 200
- ⑤ PP 200/PPad 40/EVOH 20/PPad 40/PP 200
- ⑥ PP 200/PPad+Na 40/EVOH 20/PPad+Na 40/PP 200
- ⑦ PP 160/PPad 40/Ny 20/PPad+Fe-O₂ 60/Ny 20/PPad 40/PP 160

【0092】記号は前記記号と同様であり、数字は厚さの単位 μ mである。尚、積層シートに使用されたバリアー樹脂、EVOH、PVDC、MXD6、Nyの20 μ m厚さにおける酸素透過量（OTR）は次のとおりである。

EVOH : 1.5、PVDC : 7.0、MXD6 : 3.5、Ny : 60 cc/m²・24h・atm

上記シートを共押し法にて作製後、10Kgのテンションをかけて巻取状に巻き取り、その巻取を40℃、90%RHの条件で、3日及び7日間保管後、各巻取の積層シートを熱成形して、口径40mm ϕ 、深さ20mm

の容器を作製した。成形容器には直ちに前記メチレンブルー寒天溶液をヘッドスペースが5ccになるように充填し、蓋材（A19 μ m/PP30 μ m）をヒートシールしてテスト用密封容器とした。前記テスト容器をレトルト釜にて、120℃、30分間加熱殺菌を行い、この加熱殺菌容器について、メチレンブルー寒天溶液のメチレンブルーの変色状態を観察した。変色の判定は、青色の濃度により、5（淡色）→1（濃い青色）の5段階法とした。

【0093】（試験結果）試験結果は表2に示すとおりで、脱酸素剤を添加した接着層をガスバリアー樹脂で挟むことにより、巻取保管中における脱酸素剤の性能低下を防止することができ、包装体としたとき、脱酸素剤の性能を十分発揮していることが判明した。従って、脱酸素剤を添加した接着層をガスバリアー樹脂で挟んだ積層材は長期保管に耐え、且つ長期保存食品用包材として使用できることが裏付けられた。表中の試料番号は対応する変色度を示し、保管3日後の試料番号①、②、③、④は変色度5で、ガスバリアー性が非常に良好であったことを示している。しかし、保管7日後では、試料番号①、②、③は変色度5を示し、依然ガスバリアー性は良好であるが、試料番号④は保管中に酸素を吸収してしまい、十分なガスバリアー性を維持できなくなる。

【0094】

【表2】

	保管 3 日後の試料番号	保管 7 日後の試料番号
変色度 5 (淡色)	①、②、③、④	①、②、③
4		
3	⑥、⑦	④
2		⑥、⑦
1 (深青色)	⑤	⑤

【0095】(実施例59) 共押し法によって下記仕様の厚さ500 μ m、幅1000mmのシートを作製した。

① PP 200/EVOH 20/PP 280

② PP 200/EVOH 20/PP+HR+Fe-O₂ 40/EVOH 20/PP 220

③ PP 160/PP+CaCl₂ 40/PP 40/EVOH 20/PP+HR+Fe-O₂ 40/EVOH 20/PP 40/PP+CaCl₂ 40/ PP 160

上記シートを熱成形して、口径40mm ϕ 、深さ20mmの容器を作製した。成形容器に水を充填してヘッドスペースが5ccになるように、蓋材(AI 9 μ m/PP 30 μ m)をヒートシールして試験用密封容器とした。前記試験容器をレトルト釜にて、120℃、30分間加熱殺菌を行い、この加熱殺菌容器を40℃、90%RHに保管し、保管中におけるEVOHの経時的酸素透過量の

変化を測定した。EVOHの酸素透過量の測定は、経時的に試験容器のEVOH層を剥離して取り出し、直ちにカルフィッシャー法によりEVOHの含水率を測定し、EVOHの含水率から、図11のグラフから酸素透過量を算出した。

【0096】(試験結果) 試験結果は表3に示すとおりで、ガスバリア樹脂で挟まれた層に吸湿剤が含有する場合、或いは保護層に挟まれた層に吸湿剤が含有する場合は、吸湿剤を含まない場合よりEVOH層の乾燥速度が早いため、乾燥状態におけるEVOH本来のガスバリア性の復元が速やかに行われた。

【0097】

【表3】

試料 区分	EVOHの経時的含水率及びOTRの計算値							
	レトルト直後		1日後		7日後		30日後	
	含水率	OTR	含水率	OTR	含水率	OTR	含水率	OTR
①	15 %	70 cc	15 %	70 cc	15 %	70 cc	15 %	70 cc
②	13	50	11	30	9.0	10	4.5	2.0
③	11	30	10.5	25	9.0	10	4.5	2.0

【0098】(実施例60) 共押し法によって、下記仕様の厚さ420 μ m、幅1000mmのシートを作製した。

① PP 180/PPad 20/EVOH 20/PPad 20/PP 180

② PP 160/PPad 20/EVOH 20/PPad+Fe-O₂ 20/EVOH 20/PPad 20/PP 160

③ PP 160/PPad+Fe-O₂ 20/EVOH 20/PPad +HR+Fe-O₂ 20/EVOH 20/PPad +Fe-O₂ 20/PP 160

上記シートを用いて真空・圧空成形法にて、口径40mm ϕ 、深さ20mmの容器を作製した。この容器に水を充填して、ヘッドスペースが全容積の50%になるようにし、これに蓋材(AI 9 μ m/PP 30 μ m)をヒートシールして密封し、この密封容器を100℃、80℃、40℃、20℃の恒温槽に4時間保存して熱処理した。次に、上記各恒温槽に保存した密封容器を30分、1時間、2時間、3時間、4時間後に恒温槽より取り出し、

容器のヘッドスペース中の酸素濃度を測定した。(100℃保存容器は15分後の酸素濃度も測定した)

【0099】(試験結果) 試験結果は図12に示すとおりである。サンプル①の場合は、図12に示すように、ヘッドスペースの酸素濃度は容器の処理温度に関係なく、初期の濃度と変わらず約21%を維持した。サンプル②及び③の場合は、図12に示すように、密封容器の処理温度が高いほど、容器のヘッドスペース中の酸素濃度は速やかに減少した。即ち、サンプル②及び③の積層材に添加された脱酸素剤は、容器の処理温度が高いほど酸素吸収速度が早くなり、ヘッドスペース中の残存酸素濃度を急激に減少させることを示している。

【0100】

【発明の効果】 本発明によれば、バリア樹脂層が脱酸素剤或いは脱酸素剤と吸湿剤を添加した接着剤層及び保護層によって保護されているので、熱と水分が同時に作

用する加熱殺菌条件下において、そのバリアー機能の低下は少なく、酸素透過量は室温条件下とほぼ同等の低レベルに保持することができる。また、脱酸素剤を添加した中間層や接着層の両側にガスバリアー層を設けることにより、積層材中の脱酸素剤の性能を長期間保持させることができる。従って、従来のプラスチックガスバリアー性包材の欠点を大幅に改良することができ、レトルト食品等の長期保存を必要とする食品包材として利用できる。また、高温、高湿度の条件下で長期間保管しても、本発明の積層材はガスバリアー性包材としてその性能を維持することができるので、計画生産が可能となり、作業効率の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明によるガスバリアー積層材の一例を示す断面図。

【図 2】本発明によるガスバリアー積層材の他の例を示す層構成の断面図。

【図 3】2層のガスバリアー層と脱酸素剤含有接着層からなる積層材の断面図。

【図 4】2層のガスバリアー層、接着層及び中間層からなる積層材であり、

- (a) 中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。
- (b) 接着層と中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。

【図 5】2層のガスバリアー層、接着層及び保護層からなる積層材であり、

- (a) 接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。
- (b) 接着層を2層にし、1層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。

【図 6】2層のガスバリアー層、接着層、中間層及び保護層からなる積層材で、中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。

【図 7】2層のガスバリアー層、3層の接着層、中間層及び保護層からなる積層材であり、

- (a) 中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。
- (b) 接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。

【図 8】2層のバリアー層、接着層、中間層及び2層の保護層からなる積層材であり、

- (a) 接着層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。
- (b) 中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。
- (c) 2層の接着層と中間層に脱酸素剤を添加した積層材の断面図。

【図 9】本発明によるガスバリアー積層材で作製した成形容器であり、

- (a) 水を含んだ布を入れ、蓋材をシールした密封容器の断面図。
- (b) メチレンブルーを含む寒天溶液を入れ、蓋材をシールした密封容器の断面図。

【図 10】本発明によるガスバリアー積層材で作製したパウチであり、

- (a) 水を含んだ布を入れたときの斜視図。
- (b) メチレンブルーを含む寒天溶液を入れたときの斜視図。

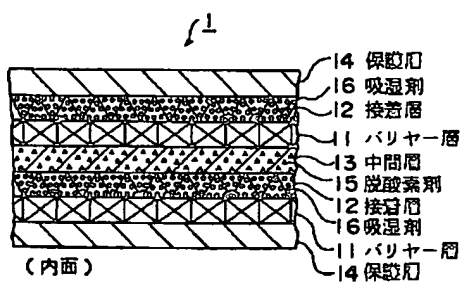
【図 11】EVOHフィルムの水分含有率と酸素透過量の関係を示したグラフ。

【図 12】実施例 60 で作製した積層材を用いて作製した成形容器を熱処理したとき、処理温度によるサンプル①、②、③の容器の酸素吸収速度の変化を示した図。

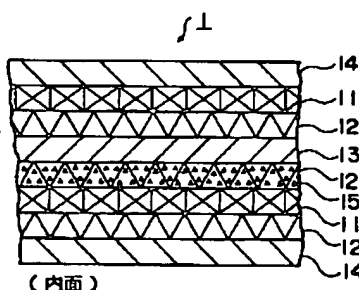
【符号の説明】

- 1 ガスバリアー積層材
- 2 成形容器
- 3 蓋材
- 4 パウチ
- 11 バリアー層（ガスバリアー層）
- 12 接着層
- 13 中間層
- 14 保護層
- 15 脱酸素剤
- 16 吸湿剤
- 21 水を含んだ布
- 22 メチレンブルーを含む寒天溶液

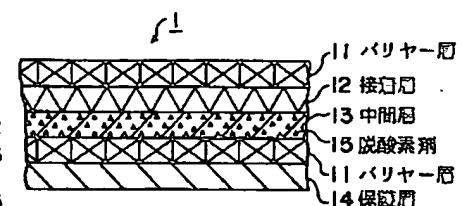
【図 1】



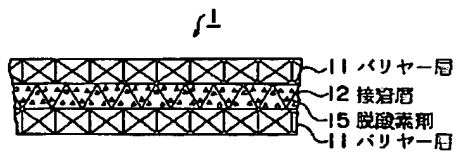
【図 2】



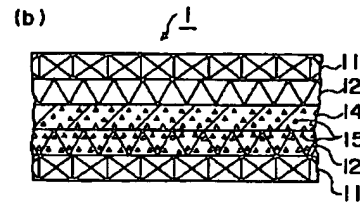
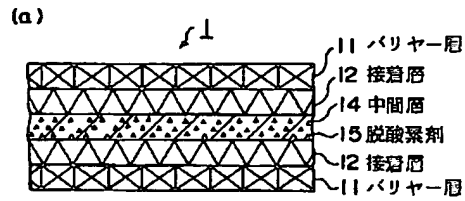
【図 6】



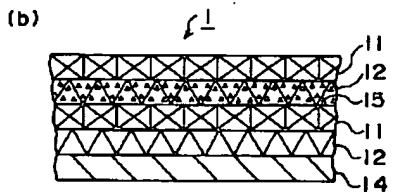
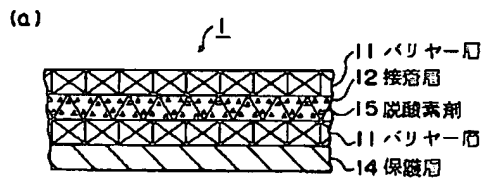
【図 3】



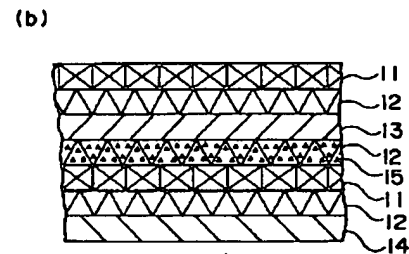
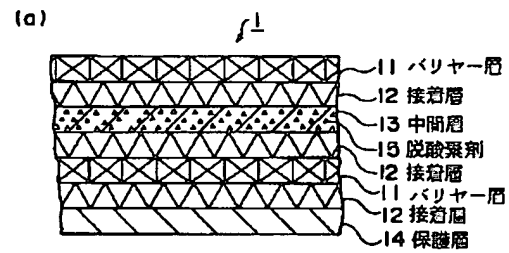
【図 4】



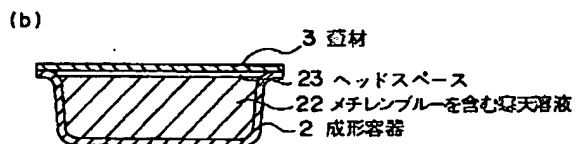
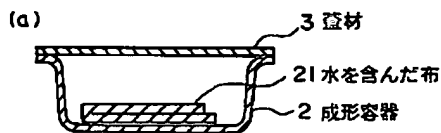
【図 5】



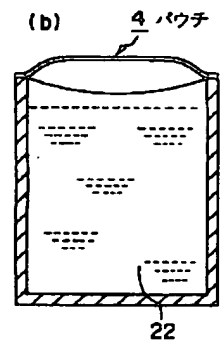
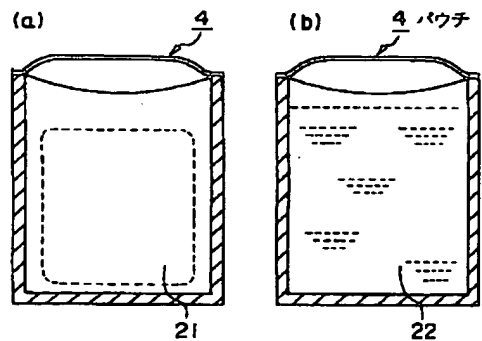
【図 7】



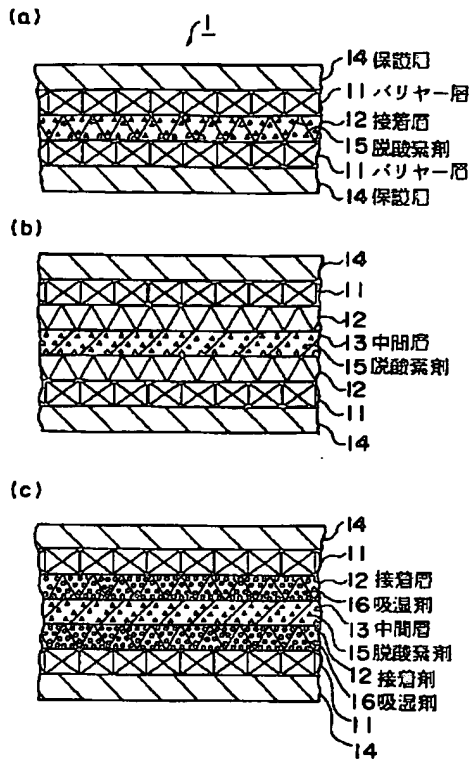
【図 9】



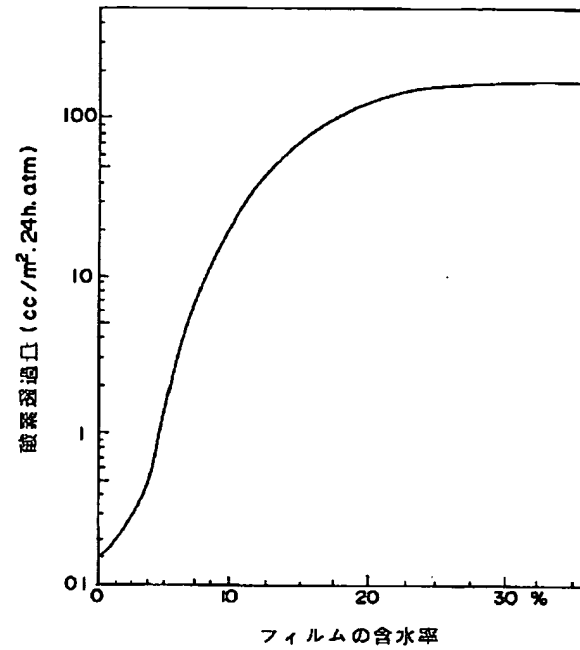
【図 10】



【図 8】

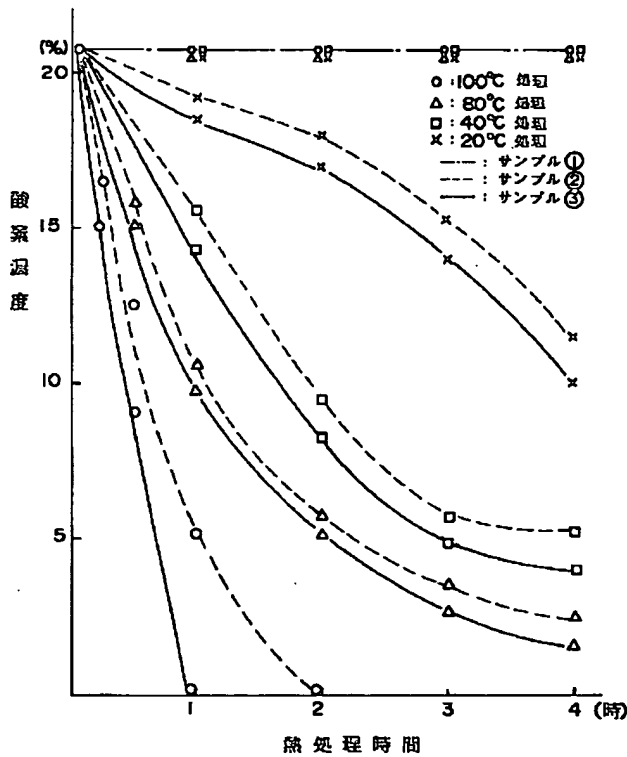


【図 11】



HVOH フィルムの含水率による酸素透過量の変化
(フィルム厚さ 20 μm 温度 25 °C の場合)

【図 12】



サンプル①, ②, ③ の熱処理温度による酸吸収率の変化

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 3 2 B 27/28

1 0 2

27/30

C

A

27/34

27/36

B 6 5 D 65/00

81/26

H